

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-063115

(43)Date of publication of application : 07.03.1997

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

B41M 5/26

(21)Application number : 07-214653

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 23.08.1995

(72)Inventor : TOKUHIRO ATSUSHI

TANAKA KAZUHIRO

UMEHARA HIDEKI

KOIDE TETSUHIRO

SASAGAWA TOMOYOSHI

MOMOTAKE HIROYUKI

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To considerably improve deviation characteristics and to obtain a CD-R medium having satisfactory recording characteristics by increasing the hardness of a layer contacting with a recording layer.

SOLUTION: At least a recording layer, a reflecting layer and a protective layer are successively formed on a transparent resin substrate to obtain the objective optical recording medium. The Vickers hardness Hv of the surface of the substrate contacting with the recording layer is ≥ 17.0 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-63115

(43)公開日 平成9年(1997)3月7日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 1	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 3 1 D
B 4 1 M 5/26			B 4 1 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-214653

(22)出願日 平成7年(1995)8月23日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 徳弘 淳

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 田中 一博

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 梅原 英樹

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【解決手段】 透明な樹脂基板上に少なくとも記録層、反射層、および保護層がこの順に設けられた光記録媒体において、記録層と接する基板表面の硬度がビッカース硬度で17.0HV以上であることを特徴とする光記録媒体。

【効果】 記録層と接する層の硬度を高めることでデビエーション特性が大幅に改善され、良好な記録特性を有すCD-R媒体が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明な樹脂基板上に少なくとも記録層、反射層、および保護層がこの順に設けられた光記録媒体において、該記録層と接する該基板表面の硬度を高める処理を行ってあることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 記録層と接する基板表面の硬度がビッカース硬度で17.0HV以上であることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

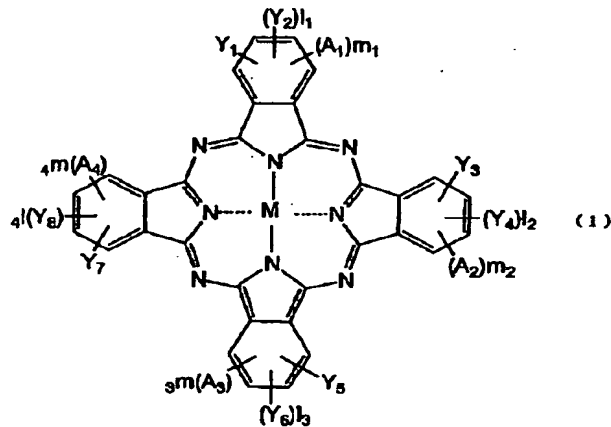
【請求項3】 基板表面の硬度がプラズマ処理により高*

*められている請求項1または2に記載の光記録媒体。

【請求項4】 記録層としてフタロシアニン系色素もしくはナフトロシアニン系色素を用いる請求項1または3の何れかに記載の光記録媒体。

【請求項5】 記録層として式(1)〔化1〕で示されるフタロシアニン系色素を用いる請求項4に記載の光記録媒体。

〔化1〕



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体、特に追記型コンパクトディスク（以下CD-Rと略称する）に関し、特に媒体記録特性の向上に関する。

【0002】

【従来の技術】コンパクトディスク（CD）規格に準拠して、追記ないし記録を行うことのできるCD互換でrecordableな光記憶媒体、すなわちCD-R媒体が提案・開発されている（日経エレクトロニクス、NO.465、107頁、1989年1月23日号、OPTICAL DATA TECHNICAL SERIES vol.1 P45,1989 等）。

【0003】該CD-R媒体は透明な樹脂基板上に記録層、反射層、保護層がこの順で積層され形成されており、該記録層にレーザ照射することにより、記録層にピットを形成し、その部位の反射率の変化により信号検出がなされる。この媒体はCD規格に準拠するため、1.2mm全厚の単板構造であり最短3Tマークから最長11Tマーク（ここでT=231.4ns）までT間隔の9種類の信号マーク長が変調方式上用いられる（EFM変調）。従って、CD-R媒体の記録では、上記9種の所定のマークに対応したピットがレーザ照射により形成される。

【0004】CD-R媒体の記録方式は、実用レベルとしては、通常、光・熱変換を経たヒートモード記録（熱記録）が採用されている。そのための記録層としては、

低融点金属、有機高分子、さらには融解、蒸発、分解あるいは昇華等の物理変化または化学変化をおこす有機色素が幾つか提案されている。

【0005】なかでも熱伝導率が小さく、融解、分解等の温度が比較的低い有機色素系は記録感度上好ましい。なかんずく光学設計上もCD互換に必須の高反射率が保持しえる可能性があることから、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ナフトキノ系色素、アゾ系色素などを中心に着目され記録層として開発されてきている。

【0006】浜田らは、特開平2-147286において、光記録層がシアニン系色素を含む層からなるCD-R媒体を提案・開示している。本媒体系では高反射率を達成し記録感度も良好である。しかしながら、耐候性の低いシアニン系色素を記録層にしているため、高温熱環境下で顕著なエラーレート、ジッター特性の劣化が無視しえず、耐光性にも劣るためCD互換の汎用用途を意図した際に長期に渡る媒体信頼性に大きな問題があった。また、EFMマーク長記録において3Tピットの形成安定性が必ずしも良好ではなくジッター特性、エラーレートで問題を生じる場合があった。

【0007】また、特開平3-215466によれば光記録層が特異置換基を有するフタロシアニン系色素で、CD-R媒体が開示されている。この色素系では、きわだって良好な耐光性、耐湿熱性が達成され、かつ反射率、記録感度ともにバランスの良い光記録媒体の提供が可能であることが示された。また、EFMマーク長記録での低ジッ

30

40

50

ター特性も達成しえている。しかしながら、上記シアニン系色素同様3 Tピットの形成安定性がまだ十分ではなく、CDプレーヤでの再生不良が完全には回避しえていない。

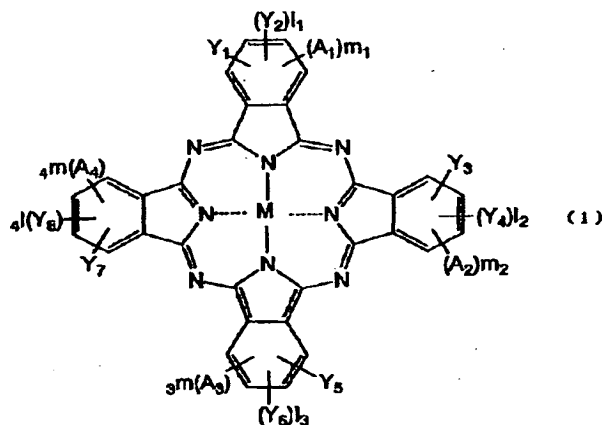
【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上述してきたように、従来開発されてきたCD-R媒体では必ずしも再生専用CDとの互換が十分ではなく、普及した市販CDプレーヤでの再生に問題を生じる場合があった。この問題に関し、本発明者らは種々の原因追求を行った結果、EFM変調方式の3 Tから11 Tまでのマーク長がT間隔でリニアリティーよく形成されていないこと（マーク規定値からのズレ量という意味合いから以下デビエーション特性と称す）が特性劣化の大きな要因の一つであることを発見するに至った。

【0009】 特に、フタロシアニン系色素は一般にその分解点はかなり高温にあり、また分解時において爆発的な大きな発熱と圧力を伴う。このような色素を記録層として用いる場合には、良好なピット形状を形成することは難しく、またピットのマーク長のリニアリティーを得ることも困難である。それにより、デビエーション特性が悪化し、最悪の場合にはCDプレーヤでの再生不良の問題を生じてしまうことを我々は見いだした。

【0010】

*



【0013】

【発明の実施の形態】 上記基板の特性としては、使用レーザ光に対して透明であることが必要である。基板材料としては、例えばポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂などの高分子材料を用いる。基板にはブリググループ、ブリピットを有しても良い。

【0014】 上記材料は射出成形などにより成形され基板として使用される。色素層の接する基板表面は、その硬度が通常の樹脂基板の表面硬度より高くなるほど望ま

* 【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、上記デビエーション特性の改善が基板の硬度を高めることにより達成可能なことを見だし本発明に至った。すなわち、透明な樹脂基板上にフタロシアニン系色素からなる記録層、反射層、および保護層がこの順に設けられた光記録媒体において、記録層と接する基板表面の硬度を好ましくはビッカース硬度で17.0HV以上に高めることを特徴とする光記録媒体である。

10 【0011】 すなわち、本発明は、透明な樹脂基板上に少なくとも記録層、反射層、および保護層がこの順に設けられた光記録媒体において、該記録層と接する該基板表面の硬度を高める処理を行ってあることを特徴とする光記録媒体であり、好ましくは、記録層と接する基板表面の硬度がビッカース硬度で17.0HV以上であることを特徴とする光記録媒体であり、また、基板表面の硬度がプラズマ処理により高められている光記録媒体であり、また記録層としてフタロシアニン系色素もしくはナ

【0012】

【化2】

40 しく、その手段や方法は特に限定されない。その例として以下のような方法が上げられる。例をポリカーボネート樹脂にとって説明する。ポリカーボネート樹脂などを射出成形する際、成形性を向上させるために添加された添加剤がその基板の極表層に集まりスキン層と呼ばれる軟化層を形成する。この層は10nm程度のかかなり薄い層であるが、この軟化層を除去するとかなり硬度が高められる。この処理の方法や条件は、特に制限はするものではないが、酸素プラズマ処理などが好ましいものとして挙げられる。プラズマ処理を行う場合には高パワー、もしくは長時間施すと基板上的のブリググループなどの溝形

状に影響を与えてしまうため、必要最小限に止めることが望ましい。例えば、ガス O_2 、ガス流量 10ccm 、真空度 $3 \times 10^{-2}\text{torr}$ 、RFパワー 100W 以上、時間2分以上好ましくは5分以上のような条件が用いられる。

【0015】そして好ましくは、記録層と接する基板表面の硬度がビッカース硬度で 17.0HV 以上のものが好適に使用されるのである。なお、特にかかる処理を行わなくても基板表面の硬度がビッカース硬度で 17.0HV 以上の樹脂基板が入手できれば、もちろんこれを本発明の目的に選択して使用することが可能である。記録層の材料は、使用するレーザ光波長で吸収能を有し、一定以上のエネルギーをもつレーザ光照射で光・熱変換を伴って物理的／および化学的変形・変質・分解を伴うような物質であれば特に限定されない。

【0016】例えば、以下のような半導体レーザ波長域に吸収を有する各種の有機色素を用いることができる。すなわち、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、シアニン系色素、スクワリウム系色素、ビリリウム系色素、チオビリリウム系色素、アズレニウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素、 Ni 、 Cr などの金属塩系色素、インドフェノール系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、インダンスレン系色素、インジゴ系色素、チオインジゴ系色素、メロシアニン系色素、チアジン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素、アゾ系色素などを挙げるができる。これらの色素は、単独で用いてもよいし、2種類以上の色素を混合して用いてもよい。また、必要に応じて紫外線吸収剤、一重項酸素クエンチャー、結合剤等の添加物質を加えることもできる。

【0017】なかでも、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系色素はその高い耐光性・耐湿熱性、ならびにその吸収波長域から望ましいものである。発熱が大きく爆発記録モードが顕著なフタロシアニン、ナフタロシアニン系において、硬度の高い層を設ける本発明記載の効果が特に有効に発現する。更に好ましくは、前記式(1)で示されるフタロシアニン系色素において、硬度の高い層を設ける本発明記載の効果が特に有効に発現する。

【0018】最も好ましいフタロシアニン色素は前記式(1)に示されるものであり、式中、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 及び Y_8 は、各々独立に水素原子、炭素数 $1 \sim 20$ の無置換または置換炭化水素基、炭素数 $1 \sim 20$ の無置換または置換炭化水素オキシ基、炭素数 $1 \sim 20$ の無置換または置換炭化水素チオ基を表すが、炭化水素部はメチル、エチル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、シクロヘキシル、ジメチルシクロヘキシル等の飽和炭化水素基、エテニル、ブテニル、ヘキセニル、オクテニル、ドデセニル、ブチニル、ヘプチニル、フェニル、メチルフェニル、ブチルフェニル、ヘキシル

フェニル等の不飽和炭化水素基が挙げられる。これらの炭化水素部は、直鎖、分岐または環状であっても良い。また、これらの炭化水素部はハロゲン、アミノ基、シアノ基、エーテル基、水酸基等で置換されていても良い。他方、 A_1 、 A_2 、 A_3 及び A_4 は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子またはニトロ基を表す。フタロシアニン環を構成するベンゼン環に結合している前記の $Y_1 \sim Y_8$ 及び $A_1 \sim A_4$ の置換基の置換位置は特に限定するものではなく、又置換基の種類及び数は分子中の4つのベンゼン環で異なっても良い。

【0019】Mで表される2価の金属原子の例としては、 Cu 、 Zn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Ru 、 Pd 、 Pt 、 Mg 、 Ti 、 Be 、 Ca 、 Ba 、 Pd 、 Cd 等が挙げられ、1置換3価金属の例としては、 Al-Cl 、 Al-Br 、 Ga-Cl 、 Ga-Br 、 In-Cl 、 In-Br 、 Ti-Cl 、 Ti-Br 、 $\text{Al-C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{Al-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ 、 $\text{In-C}_{10}\text{H}_7$ 、 $\text{Mn}(\text{O H})$ 、 $\text{Mn}(\text{OC}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{Mn}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]$ 、 FeCl 、 RuCl 等が挙げられ、2置換4価金属としては、 CrCl_2 、 SiCl_2 、 GeBr_2 、 SnCl_2 、 TiCl_2 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 、 TiR_2 、 CrR_2 、 SiR_2 、 SnR_2 、 GeR_2 [R はアルキル基、フェニル基、ナフチル基及びその誘導体を表す]、 $\text{Ti}(\text{OR}')_2$ 、 $\text{Cr}(\text{OR}')_2$ 、 $\text{Si}(\text{OR}')_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OR}')_2$ [R' はアルキル基、フェニル基、ナフチル基、トリアルキルシリル基、ジアルキルアルコキシシリル基及びその誘導体を表す]等が挙げられ、オキシ金属の例としては、 VO 、 MnO 、 TiO 等が挙げられる。

【0020】この具体的なフタロシアニン色素例としては、特開平3-62878、特開平3-141582、特開平3-215466に記載されている色素が挙げられ、これはジニトリル化合物より常法により容易に合成することができる。これらの物質を、上記基板上に均一な膜として成膜し、記録層を形成させる。このとき、反射膜を形成後に十分な反射率が得られるように、あらかじめ記録層の膜厚および光吸収成分の濃度を調整する。この記録層を形成する方法としては、スピンコート法、ディップコート法、バーコート法などの塗布法を用いることができる。特に精密成膜形成方法としてはスピンコート法が望ましい。これは、記録層として用いる物質を溶剤に溶解して塗布液を調整し、これを上記基板上に塗布後、乾燥して成膜するものである。

【0021】このときの溶剤としては、以下のような各種有機溶剤が利用可能である。すなわち、 n -ヘキサン、 n -オクタン、イソオクタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；四塩化炭素、クロロホルムなどのハロゲン系炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール；ジエチルエーテル、ジブチルエーテ

ル、ジオキサンなどのエーテル；メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ系；シクロヘキサノン、メチルエチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系；2、2、3、3-テトラフルオロプロパノールなどのフッ素化アルコールなどを適切に用いることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。また、これらの溶剤を用いる場合、記録層として用いる物質を溶解するだけでなく、このとき用いる基板に対してダメージを与えないものを選択する必要があることは言うまでもない。

【0022】記録層の、基板に形成されたグループ上の膜厚としては、特に制限するものではないが、通常30～1000nm程度が適切であり、50～300nmがより望ましい。これもあまり過小の膜厚だと金属反射層への放熱が回避しえず感度低下をきたすし、これよりもあまり大なる膜厚だと記録層の吸収から反射率低下をきたす。

【0023】記録層上には、Auを主成分とする反射層を形成する。この反射層は、単一金属のみから成っていてもよいし、他の元素を1種類あるいは2種類以上副成分として含んでいてもよい。この副成分元素としては、たとえば、Au、Ag、Al、Cu、Cr、Ni、Si、Ge等を挙げることができる。これらの副成分元素の総量は反射層を形成する全原子数の50%未満であればいかなる割合で用いてもよい。膜形成法としては蒸着、スパッタリングなどが挙げられ、膜厚としては100～3000Åである。

【0024】この記録層と反射層の間に、反射率を向上させるため、もしくは記録層と反射層の間の接着力を向上させるため等の目的で中間層を設けることもできる。この中間層として用いることができる物質の例としては、色素、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンなどの高分子物質、SiO₂、SnO₂、Al₂O₃、AlNなどの無機物、シランカップリング剤などを挙げることができる。これらは、単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。また、多層膜として2種以上を重ねて使用しても構わない。

【0025】反射層上には、保護層を設ける。この保護層は記録膜および反射膜を保護できるものならば特に限

定されない。たとえば、ポリカーボネート、アクリル、ポリスチレン、塩化ビニル、エポキシ、ポリエステルなどの高分子材料、あるいはSiO₂、Al₂O₃、AlNなどの無機物を用いることができる。なかでも、紫外線硬化アクリル樹脂は、容易に保護層を形成できるので好適である。これらは、単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。また、多層膜として2種以上を重ねて使用しても構わない。

【0026】

【作用】本発明の作用は推測の域をでないが、おそらく、記録時の色素分解の過程において、色素分解点まで到達するのに多くの時間を要し、また逆に分解が始まると急激な発熱及び圧力を生じる。そのため、良好なピット形状が得られずデビエーション特性が悪化すると推測される。そこで、色素層に接する基板表面の硬度を高めることにより、分解時に発生する圧力を逆に利用し圧力を高めることで効率よく色素の分解を進めることができるためと思われる。以下、実施例により本発明の実施の態様の一例を説明する。

【0027】

【実施例】

【実施例1】基板としてスパイラルグループ（ピッチ1.6ミクロン、溝幅0.67ミクロン、溝深0.17ミクロン）付きの外径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート基板の表面に対し、ガス酸素、ガス流量10ccm、真空度3×10⁻²torr、RFパワー100W、時間5分の条件でプラズマ処理を施した。この処理により基板極表面にある軟化層を除去することで、表面硬度をビッカース硬度で16.0HVから18.7HVへ上げることができた。その結果を表1に示す。記録色素としてフタロシアニン色素式(2)、【化3】2.0gをジメチルシクロヘキサン100mlに溶解し塗布溶液を調整した。この溶液を上記基板状に1600rpmでスピコート成膜した。次にこの記録層上にAuを80nmスパッタし反射膜を形成した。更にその上に紫外線硬化樹脂SD-17（大日本インキ化学工業（株）製）をスピコート後UV照射し硬化させ厚さ6ミクロンの保護層を形成した。

【0028】

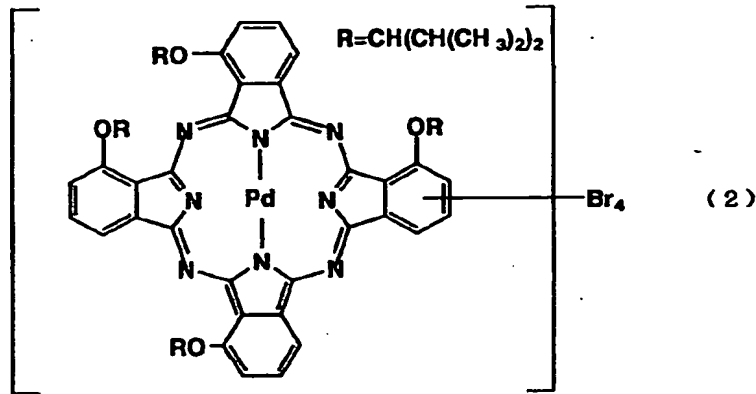
【化3】

10

20

30

40



式(2) 上記で得られたCD-R媒体を、光ディスク評価装置DDU-1000(パルステック工業製、レーザ波長781nm、NA=0.55)で線速度1.4m/s、6.0mWで記録し(EFM信号)市販CDプレーヤにて再生したときの検出マークのデビエーションをケンウッド社製CDデコーダ:DR3552、さらにA

DC社製TIA-175タイムインターバルアナライザを用いて計測した。その結果、11Tピットのデビエーションは-28nsであった。

*【0030】【比較例1】上記比較例において、実施例において基板表面の酸素プラズマ処理時間を0.5分行うと基板表面のビッカース硬度は16.5HVであり、充分硬度が向上していなかった。これ以外全く同様に媒体を製造し評価を行うと11Tピットのデビエーションは-57nsであった。

【0031】【比較例2】上記実施例において、基板表面に酸素プラズマ処理を行わないこと以外は全く同様に媒体を製造し評価を行った。基板表面のビッカース硬度は16.0HVであり、11Tピットのデビエーションは-60nsであった。以上、実施例、比較例の結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

	基板表面硬度 ビッカース硬度 /HV	デビエーション 11Tピット/ランド /ns
実施例1	18.7	-28/7
実施例2	17.3	-32/10
比較例1	16.5	-55/15
比較例2	16.0	-60/16

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、樹脂基板の記録層と接する層の硬度を高めることでデビエーション特性が

大幅に改善され、良好な記録特性を有すCD-R媒体の提供が可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 小出 哲裕
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 笹川 知由
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内
(72)発明者 百武 宏之
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内